

## 明細書

JC903 U.S. PTO  
 09/657055  
  
 09/07/00

## 半導体装置及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、配線層を銅により形成した半導体装置において、配線層から絶縁膜への銅の拡散を防止する技術に関する。

## 発明の背景

半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 $n$ 番目の配線層と $n+1$ 番目の配線層との間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

従来より配線層としてはアルミニウム (Al) 層が用いられているが、近年 Al より低抵抗であり、エレクトロマイグレーションに強い銅 (Cu) を配線材料として用いることが検討されている、この Cu は拡散係数が Al よりもはるかに大きく、シリコン及び酸化膜中に拡散しやすい。

このため Cu を配線に使用する場合には、デバイスへの Cu 拡散を防ぐために、絶縁膜と Cu 配線層との間に例えば 200 オングストローム程度の厚さのバリア膜を形成する必要がある。バリア膜の材料としては、TiN、TaN、WN 等を用いることが考えられているが、近年の半導体デバイスの集積度の向上に伴ってビアホール等のアスペクト比が大きくなってきていていることから、よりカバレッジの良い  $WC_xN_y$  を用いることが提案されている（例えば特開平 10-209073 号参照）。

ここに開示された技術は、 $WF_6$ 、 $W(N(CH_3))_6$  もしくは  $W(N(C_2H_5))_6$  等の W を含む原料ガスと  $CH_4$  等の炭化水素ガスと、窒化プラズマ等の窒素供給源とを反応させて、アモルファス構造の  $WC_xN_y$  の薄膜を堆積させるというものであ

る。

しかしながら上述の方法で得られる $WC_xN_y$ 膜は、アモルファス構造であるため、温度に応じてアモルファス構造から結晶化し、この膜の構造変化によってバリア性が劣化してしまうという問題がある。

### 発明の開示

本発明の目的は、バリア性の高い銅拡散防止膜を備えた半導体装置及びその製造方法を提供することにある。

上記目的を達成するため、本発明は、基板上に形成された絶縁膜と、この絶縁膜上に形成された銅よりなる配線層と、タンゲステンと炭素と窒素とを含む結晶質の膜からなり、配線層から絶縁膜へ銅が拡散することを防止するために、絶縁膜と配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えた半導体装置を提供する。

銅拡散防止膜は、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の膜であることが好ましい。銅拡散防止膜の結晶性が高いほどバリア性は高くなる。結晶性はピークの半値幅で表現することができる。銅拡散防止膜は、前記36度以上38度以下の第1の位置のピークの半値幅が3.2度以下であることが好ましく、前記42度以上44度以下の第2の位置のピークの半値幅が2.6度以下であることが好ましい。

なお、銅拡散防止膜は、タンゲステンと炭素とを含む膜により形成してもよい。

また、本発明は、タンゲステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タンゲステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において、36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、銅拡散防止膜を形成する際のプロセス温度を250℃以上、好ましくは250℃～500℃とした半導体装置の製造方法を提供する。

更に、本発明は、タンゲステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タンゲステンと炭素と窒素とを含み、X線回折におい

て36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であって、銅拡散防止膜を形成する際のプロセス圧力を10pa以下、好ましくは5pa以下とした半導体装置の製造方法を提供する。

ここで、前記のタンゲステンと炭素と窒素と水素とを含むガスは、炭化水素ガスを含んでいることが好ましい。なおこの場合、炭化水素ガスは多重結合を有したものであることが好ましい。また、前記のタンゲステンと炭素と窒素と水素とを含むガスが、炭素とフッ素との化合物ガスを含んでいることも好適である。

本発明による方法を実施する際には、高周波と磁界の相互作用によりプラズマを発生させ、このプラズマを用いてガスをプラズマ化することが好適である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の半導体装置の一例の構造の一部を示す断面図である。

図2は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

図3は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

図4は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を示す工程図である。

図5は、WCN膜の成膜処理を行うためのECRプラズマ装置を示す断面図である。

図6は、WCN膜のX線回折の測定結果を示すグラフである。

図7は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>流量と半値幅との関係を示すグラフである。

図8は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>流量と半値幅とCuに対するバリア性との関係を示す表である。

図9は、半導体装置のSIMS分析の結果を示すグラフである。

図10は、Cuに対するバリア性の評価方法を説明するための模式図である。

図11は、炭化水素ガスと半値幅とCuに対するバリア性との関係を示す表である。

図12は、カバレッジを説明するための断面図である。

図13は、WCN膜とWN膜のカバレッジを比較するための表である。

図14は、WCN膜とWN膜の密着性を比較するための表である。

図15は、WCN膜のCとNの組成比と密着性との関係を示す表である。

図16は、WCN膜のCとNの組成比と密着性との関係を示すグラフである。

図17は、CF<sub>4</sub>流量とカバレッジとめ関係を示す表である。

図18は、半導体装置のSIMS分析の結果を示すグラフである。

図19は、WCN膜の成膜処理を行うための平行平板形プラズマ装置の構成を概略的に示す図である。

図20は、プロセス温度およびプロセス圧力と得られるWCN膜の比抵抗との関係を説明するグラフである。

図21は、結晶性と比抵抗との関係を示す表である。

#### 好適な実施形態の説明

まず、本発明による半導体装置の具体的構造について図1を参照して説明する。この図は半導体装置の一部を示すものである。図中の符号11～14は、SiO<sub>2</sub>膜からなり、例えば5000オングストローム程度の厚さの層間絶縁膜である。符号15、16は例えば5000オングストローム程度の厚さのCu層からなる配線層である。符号17、18は、Cu層よりなり、Cu配線層15、16の間を接続する接続層である。

またCu配線層15、16やCu接続層17、18とSiO<sub>2</sub>膜11～14との間、つまりCu配線層15、16やCu接続層17、18の側壁及び底壁には、WとCとNとを含む結晶質の膜であるWCN膜よりなり、例えば200オングストローム程度の厚さの銅拡散防止膜であるバリア膜2が形成されている。さらにこの例では上下に隣接するSiO<sub>2</sub>膜同士の間に例えば200オングストローム程度の厚さのSiN膜19が形成されている。

続いてこのような半導体装置の製造方法の一例について図2～図4を参照して説明する。まず図2(a)に示すように、基板3の表面にSiO<sub>2</sub>膜11を形成する。このSiO<sub>2</sub>膜11は例えば後述するECR(電子サイクロトロン共鳴)を利用したECRプラズマ装置(図5参照)において、例えばプラズマガスとしてArガス、成膜ガスとしてSiH<sub>4</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスとを用い、当該成膜ガスをプラズマ化することにより形成される。

ここでE C R プラズマ処理が行われるE C R プラズマ装置について図5を用いて簡単に説明する。プラズマ室4 Aと成膜室4 Bとからなる真空容器4の内部には、高周波電源部4 1から導波管4 2及び透過窓4 3を介して例えば2. 45 GHzの高周波（マイクロ波）Mが供給される。プラズマ室4 Aの周囲と成膜室4 Bの下部側にそれぞれ設けられた主電磁コイル4 4 aと補助電磁コイル4 4 bとにより、プラズマ室4 Aから成膜室4 Bに向かい、E C R ポイントP付近にて磁場の強さが875ガウスとなる磁場Bが形成される。こうして磁場Bとマイクロ波Mとの相互作用により前記E C R ポイントPにて電子サイクロトロン共鳴が生じる。

この装置でSiO<sub>2</sub>膜11を形成するときには、予め所定の真空雰囲気に維持された、真空容器4内の成膜室4Bに設けられた載置台45上に基板、例えば半導体ウエハ（以下「ウエハ」という）10を載置する。そして、プラズマ室4Aにプラズマガス供給管48を介してプラズマガス、例えばArガスを導入する。そして高周波電源部41から真空容器4内に例えば2.45GHzのマイクロ波Mを供給すると共に、主電磁コイル44aと補助電磁コイル44bとにより磁場Bを形成する。続いて成膜室4Bに成膜ガス供給部49を介して成膜ガスを導入し、この後、載置台45に高周波電源部46よりバイアス電圧を印加する。こうして成膜ガスを電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化して成膜処理を行う。

続いて $\text{SiO}_2$ 膜11にCu接続層17を形成するための処理を行う。この処理では、まず図2(b)に示すように、 $\text{SiO}_2$ 膜11表面のCuの接続線を形成しようとする部分にCuを埋め込むためのビアホール31を形成する。このビアホール31は $\text{SiO}_2$ 膜11の表面に所定のパターンを形成し、図示しないエッチング装置においてエッチング処理を行うことにより形成される。

この後図2(c)に示すように、ビアホール31が形成されたSiO<sub>2</sub>膜11の表面全体にWCN膜2を形成する。そのときには、プラズマガスとして例えばAr(アルゴン)ガス、成膜ガスとしてタンクスチタン(W)と窒素(N)と水素(H)と炭素(C)とを含むガス、例えばWF<sub>6</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとを用いる。具体的なプロセス条件の一例は、マイクロ波電力2.7kW、

主電磁コイル電流 8.3 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が WF 6 / N<sub>2</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / H<sub>2</sub> / Ar = 8.3 / 8.3 / 8.3 / 83.3 / 100 (いずれも単位は sccm)、ウエハ温度 330 °C、プロセス圧力 0.27 Pa である。このプロセス条件下にて前記成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマを用いて SiO<sub>2</sub> 膜 1 1 の表面全体にビアホール 3 1 の内壁面も含めて WCN 膜 2 を形成する。

本発明はバリア膜として WCN 膜、特に結晶質の WCN 膜を用いることに特徴がある。WCN 膜の組成は WC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> で示されるものであるが、本明細書では便宜上 WCN 膜と記載している。なお、WCN 膜の組成は各成膜ガスの流量比を変えることにより所定の範囲に設定することができる。

次いで図 2 (d) に示すように、WCN 膜 2 等の表面に Cu 層 3 2 を形成して、ビアホール 3 1 に Cu を埋め込む処理を行う。その後、図 2 (e) に示すように、図示しない CMP 装置において CMP 処理（研磨処理）を行ない、SiO<sub>2</sub> 膜 1 1 の表面の不要な Cu 層 3 2 と WCN 膜 2、つまりビアホール 3 1 の内壁面以外の WCN 膜 2 を研磨して除去する。こうして SiO<sub>2</sub> 膜 1 1 に形成されたビアホール 3 1 に WCN 膜 2 を介して Cu を埋め込み、Cu 接続層 1 7 を形成する。

続いてこのように Cu 接続層 1 7 が形成された SiO<sub>2</sub> 膜 1 1 の表面に Cu 配線層 1 5 を形成するための処理を行う。この処理ではまず図 3 (a) に示すように、SiO<sub>2</sub> 膜 1 1 の表面に SiN 膜 1 9 を形成する。この処理は前記 ECR プラズマ装置を用いて、プラズマガスとして Ar ガス、成膜ガスとして SiH<sub>4</sub> ガスと N<sub>2</sub> ガスとを用い、成膜ガスをプラズマ化することにより行われる。

次に図 3 (b) に示すように、例えば図 2 (a) に示す工程と同様の手法にて、SiN 膜 1 9 の表面に SiO<sub>2</sub> 膜 1 2 を形成する。この際 SiO<sub>2</sub> 膜 1 1 と SiO<sub>2</sub> 膜 1 2 との間には SiN 膜 1 9 が介装されているので、Cu 接続層 1 7 から SiO<sub>2</sub> 膜 1 2 への Cu の拡散が防止される。

次いで図 3 (c) に示すように、例えば図 2 (b) に示す工程と同様の手法にて、SiO<sub>2</sub> 膜 1 2 表面の Cu の配線を形成しようとする部分に Cu を埋め込むためのトレンチ 3 3 を形成する。続いて図 4 (a) に示すように、例えば図 2 (c)

に示す工程と同様の手法にて、トレンチ33が形成されたSiO<sub>2</sub>膜12の表面全体にWCN層2を形成する。

この後図4(b)に示すように、WCN膜2の表面にCu層34を形成して、トレンチ33にCuを埋め込む処理を行った後、図4(c)に示すように、CMP処理を行なってCu配線層15を形成する。

このようにして製造された半導体装置では、WCN膜2からなるバリア膜が形成されているので、後述の実験結果から明らかなように、Cu配線層15やCu接続層17から層間絶縁膜であるSiO<sub>2</sub>膜11等へのCuの拡散が防止される。このため絶縁膜へのCuの拡散が原因となる素子のダメージが抑えられ、半導体装置の信頼性が高められて、半導体装置の質が向上する。

ここで、実際にWCN膜を形成し、その膜の特性をX線回折法により測定してみた。なお、WCN膜は、図5に示すECRプラズマ装置を用いて、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、導入ガスの流量がHF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 8.3/8.3/4.2/83.3/100(いずれも単位はsccm)、ウェハ温度330℃、プロセス圧力0.26Paのプロセス条件で形成した。その結果、このWCN膜は結晶質であることが確認された。つまりX線回析法にて、CuのX線管球を使用してWCN膜を測定したところ、図6に示すように、36.577度と42.363度にピークを持つスペクトルが得られた。

WCN膜の詳細な構造は不明ではあるが、W<sub>2</sub>NのピークはASTMデータにより37.77度と43.89度に現れることが知られている。W<sub>2</sub>N構造にCが含まれることにより、構造が変化してピーク位置がシフトし、数度離れた位置にピークが現れると考えられるので、この2つのピークはWCNに起因するものと推察され、これにより当該WCN膜は結晶構造を有することが理解される。またピーク高さをhとした場合、その半分の高さ(h/2)のところの幅をいう半値幅は、36.577度のピークにおいては1.554度、42.363度のピークにおいては0.841度であった。

続いてWCN膜の結晶性と銅拡散防止性(バリア性)との関係を確認するため

に行った実験例について説明する。図5に示すE C R プラズマ装置にて、マイクロ波電力2.7 kW、主電磁コイル電流83 A、補助電磁コイル電流0 A、導入ガスの流量がWF<sub>6</sub> / N<sub>2</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / H<sub>2</sub> / Ar = 8.3 / 8.3 / 0 ~ 33.3 / 83.3 / 100 (いずれも単位は sccm)、ウエハ温度330°C、プロセス圧力2.5 ~ 2.8 Pa のプロセス条件でWCN膜を形成した。このとき、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の流量を0 ~ 33.3 sccmの範囲で変化させ、各条件で形成したWCN膜についてX線回折を行うと共にCuに対するバリア性を測定した。

なお、バリア性は、下記の方法で評価した。すなわち、まずシリコン基板上に500オングストロームの厚さのWCN膜を上記プロセス条件で成膜し、このWCN膜の上に5000オングストロームの厚さのCuをスパッタ法にて成膜したサンプルを作成した。このサンプルをN<sub>2</sub>雰囲気中で600°Cの温度で30分アニールしたものについてS I M S (二次イオン質量分析法)によりCu、WCNおよびSiの量の分析を行なった。また、同サンプルについてアニール後のCuの表面を顕微鏡で観察した。

その結果を図7、図8及び図9に示す。図7は、WCN膜に起因する36度~38度のピークすなわち「第1のピーク」および42度~44度のピークすなわち「第2のピーク」のそれぞれの半値幅とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の流量との関係を示している。図8はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の流量とWCN膜の結晶性とバリア性との関係を示している。図9はS I M Sの分析結果を示している。

図8において、WCN膜の結晶性は、WCN膜に起因するX線回折における2つのピークの半値幅で示している。また、WCN膜のバリア性は、前述した顕微鏡観察により評価したものである。バリア性は○、△、×の三段階で評価した。○はバリア性が「優れている」、△はバリア性が「許容範囲内である」、×はバリア性が「悪い」ことをそれぞれ示している。図10はCuがシリコン基板まで拡散することによりCu表面にピットPが生じる様子を模式的に示したものである。図10(a)のようにCu表面にピットPが大量に発生している場合はバリア性が「悪い」(×)、図10(b)のようにピットPが少ない場合にはバリア性が「許容範囲内」(△)、図10(c)のようにピットPの発生が認められない場

合はバリア性が「優れている」(○)と評価した。

図7に示すように、 $C_2H_4$ の流量の増加に伴い、第1のピーク及び第2のピーク共に半値幅が大きくなることが確認された。ここで半値幅が狭いほど結晶性が良いためということは既知であり、 $C_2H_4$ の添加量が少ないほど結晶性が良好になることがわかる。

また図8より、第1のピークの半値幅が3.1以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に2.3以下の場合にはCuの拡散を防止できてバリア性が優れていることがわかる。また、第2のピークの半値幅が2.5以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に1.8以下の場合にはCuの拡散を防止できてバリア性が優れていることがわかる。既述のように半値幅が狭いほど結晶性が良いことから、結晶性が良好なWCN膜はCuに対するバリア性も良好であることがわかる。

さらに図9の分析結果では、横軸はサンプルの深さ方向の位置、縦軸は単位体積中におけるCu等のイオンの数をそれぞれ示している。図9から、「CuはWCN膜の表面もしくはその途中まで存在するものある深さで止まっており、Si基板に相当する深さでは存在していない」ということがわかる。この結果からもCuはSi基板へは拡散しないことが認められ、WCN膜のバリア性が高いことがわかる。

このように結晶質のWCN膜はバリア性が良好である。その理由は、結晶の配列により膜が緻密になっており、Cuが通り抜けにくいためと考えられる。また結晶質であることから温度上昇に伴う膜の構造変化が起こらず、これによりバリア性の変化が起こらないからと考えられる。

ところで、上述のプロセスでは、WCN膜の成膜ガスとして $C_2H_4$ を添加しているが、この $C_2H_4$ は二重結合を持つ炭化水素ガスである。ここで、このような二重結合や三重結合の炭化水素ガスを添加した場合のWCN膜の結晶性とバリア性への影響を確認する実験を行った。図5に示すECRプラズマ装置を用いて、マイクロ波電力2.0kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、ウェハ温度330°C、プロセス圧力2.5~2.8Paのプロセス条件でWCN

膜を形成した。この際プラズマガスとしてArガスを用い、炭化水素以外の成膜ガスとしてWF<sub>6</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスを用い、炭化水素ガスとして一重結合を有するC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス、二重結合を有するC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスおよび三重結合を有するC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスのいずれかを用いてWCN膜を形成した。導入ガスの流量はWF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/炭化水素ガス/H<sub>2</sub>/Ar = 8.3/8.3/8.3/83.3/100 (いずれも単位はsccm)とした。こうして得られた各々のWCN膜についてX線回折を行うと共に、上述の方法にてCuに対するバリア性を確認した。

その結果を図11に示す。第1および第2のピークとも半値幅は  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス < C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス < C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガス

の順で大きくなることがわかった。すなわち二重結合や三重結合を持つ炭化水素ガスを用いる方が一重結合を持つ炭化水素ガスに比べて結晶性が良くなること、そしてこれに対応してCuに対するバリア性も向上することがわかる。

図8および図11に示す実験結果を併せて考察すると、Cuに対するバリア性に関しては、第1のピークの半値幅が3.2以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に2.3以下の場合にはバリア性が優れていること、第2のピークの半値幅が2.6以下の場合にはバリア性が許容範囲内であり、特に1.8以下の場合にはバリア性が優れていることがわかった。

上述の手法にて形成されたWCN膜は、バリア性のみならずカバレッジも良好である。ここでカバレッジとは、図12に示すように、凹部の肩部の膜厚をA、凹部の側壁の膜厚をB、凹部の底壁中央部の膜厚をCとしたときに、B/AおよびC/Aで示される指標であり、この値が大きい程カバレッジが良好ということになる。

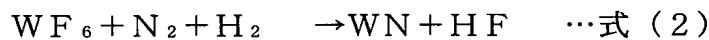
ここで、従来からバリア膜として考えられていたWN膜とWCN膜とについて、アスペクト比が5.2 (深さが2.2 μm、幅が0.425 μm) の凹部に対しての成膜カバレッジについて比較する実験を行った。

この際、WCN膜の成膜は、図5に示すECRプラズマ装置を用いて行い、プロセス条件は、マイクロ波電力2.7 kW、主電磁コイル電流83 A、補助電磁コイル電流0 A、導入ガスの流量がWF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 8.3/

8. 3/8. 3/8 3. 3/100 (いずれも単位は sccm)、ウエハ温度 330°C、プロセス圧力 0.27 Paとした。またWN膜の成膜は、同じ ECR プラズマ装置を用い、プロセス条件は、マイクロ波電力 2.7 kW、主電磁コイル電流 83 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が WF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 8. 3/8. 3/8 3. 3/100 (いずれも単位は sccm)、ウエハ温度 330°C、プロセス圧力 0.27 Paとした。

その結果、A部の膜厚はWCN膜は 2500 オングストロームであり、WN膜は 1250 オングストロームであった。また各部位のカバレッジを図 13 に示す。図中 D は凹部の底壁の側壁近傍の膜厚である。これにより凹部の全ての部位において WCN 膜の方が WN 膜よりカバレッジが良好であることが認められた。

このようにカバレッジが良好である理由は次のように考えられる、WF<sub>6</sub>とN<sub>2</sub>との反応について考察すると、



となり WCN 膜は式 (3) の反応により形成され、WN 膜は式 (1) および式 (2) の反応により形成される。

ここで反応の熱エネルギーの大きさは、式 (1) > 式 (2) > 式 (3) であり、最も式 (3) の反応が低い熱エネルギーであって熱反応が起こり易い。ところで上述のプロセスでは WCN 膜や WN 膜を プラズマ CVD により成膜しているが、プラズマは凹部の側壁部 (B 部) には当たらないので、当該側壁部は熱反応で成膜される。従って、前記側壁部の成膜は、最も熱反応が起こりやすい式 (3) の反応が有利であり、このため WCN 膜の方がカバレッジが良好になると推察される。また凹部の肩部 (A 部) や底部 (C 部、D 部) にはプラズマが当たり、このプラズマにより成膜されるが、前記側壁部のカバレッジ (B/A) を大きくすると、前記底部のカバレッジ (C/A, D/A) も大きくなるので、既述のように前記側壁部のカバレッジが問題となる。

このように凹部の側壁部のカバレッジが良好になると、当該側壁部の WCN 膜

の膜厚が大きくなるので、Cu配線層と当該Cu配線層が形成されているSiO<sub>2</sub>膜との間で、Cu配線層の横方向への拡散が抑えられるという効果が得られる。

さらに上述の手法にて形成されるWCN膜は絶縁膜に対する密着性が良好である。ここでWCN膜及びWN膜のSiO<sub>2</sub>膜及びSiN膜に対する密着性について比較する実験を行った。ここで密着性の評価対象となる相手をSiO<sub>2</sub>膜とSiN膜としたのは、図1に示す半導体装置においてWCN膜と接触するのはこれらの膜だからである。

カバレッジの比較試験の際と同様のプロセス条件でWCN膜とWN膜とを形成し、スタッドプル法により密着力を測定した。その結果、図14に示す結果が得られ、SiO<sub>2</sub>膜及びSiN膜に対してはWCN膜の方が密着性が大きいことが認められた。このようにWCN膜の密着性が良好である理由は、WCN膜のCとSiO<sub>2</sub>やSiN膜のSiとの結合性が良く、WCN膜とSiO<sub>2</sub>膜等との間にC-Si結合が生成され、この結合により両者の間の剥離が抑えられるためと考えられる。このようにSiO<sub>2</sub>膜やSiN膜等のWCN膜が接触している絶縁膜との密着性が良好になると、両者の間の膜剥がれが抑えられるという効果が得られる。

続いてWCN膜のC及びNの組成比と密着性との関係を確認するために次のような実験を行った。ここでは、プラズマガスとしてArガス、成膜ガスとしてWF<sub>6</sub>ガスとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとを用いた。図5に示すECRプラズマ装置を用いて、プロセス条件、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助電磁コイル電流0A、ウエハ温度330℃、プロセス圧力0.27PaにてWCN膜を形成した。この際、WF<sub>6</sub>ガスの流量は8.3sccm(一定)、H<sub>2</sub>ガスの流量は83.3sccm(一定)とし、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの流量を0sccm~41.7sccm、N<sub>2</sub>ガスの流量を0sccm~16.7sccmの範囲で変化させた。これにより、C/W比が0~1.23、N/W比が0~0.79の組成の異なるWCN膜を形成した。そして各条件にて作成したWCN膜のSiO<sub>2</sub>膜及びSiN膜に対する密着性を、スタッドプル法により測定した。

その結果を図15及び図16に示す。図16中縦軸はC/W比、横軸はN/W比をそれぞれ示しており、(○)はSiO<sub>2</sub>膜及びSiN膜に対する密着性が各々3

k p s i 以上であることを、(×) は 3 k p s i 以下であることを示している。

この結果より、WCN膜とSiO<sub>2</sub>膜及びSiN膜との間の密着性はC及びNの組成比に依存し、SiO<sub>2</sub>膜及びSiN膜に対して 3 k p s i 以上の密着性を得るためには、0.12 < C/W < 1.23 の範囲、0 < N/W < 0.49 の範囲に設定することが望ましいことがわかった。

また上述の手法で形成されたWCN膜は、WN膜に対して低抵抗である。このことを確認する試験を行った。カバレッジを評価した際と同一のプロセス条件で、1000 オングストロームの厚さのWCN膜とWN膜を形成した。そしてこれら WCN膜とWN膜のそれぞれ面内の 49 ポイントについて比抵抗を測定した。その平均値は、WCN膜が 145 μΩ cm、WN膜は 237 μΩ cm であった。

なお、本発明のWCN膜は、成膜ガスのうちのCを含むガスとして、炭化水素ガスの代わりにCとFとの化合物ガス(以下「CF系ガス」という) 例えばCF<sub>4</sub>ガスを用いてもよく、この場合にはカバレッジをさらに向上させることができる。

ここで炭化水素ガスを用いてWCN膜を形成する場合と、CF系ガスを用いて WCN膜を形成する場合について、アスペクト比が 5.2 の凹部に対しての成膜カバレッジを比較する実験を行った。

CF系ガスを用いてWCN膜を形成する際には、図5に示すECRプラズマ装置を用い、プロセス条件は、マイクロ波電力 2.7 kW、主電磁コイル電流 83 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が WF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 8.3/8.3/0~16.7/83.3/100 (いずれも単位は sccm)、ウェハ温度 330°C、プロセス圧力 2.5~2.7 Pa とした。この際 CF<sub>4</sub>ガスの流量を 0 sccm~16.7 sccm の範囲で変化させた。一方、炭化水素ガスを用いた場合のプロセス条件は、先に述べたカバレッジ評価試験の場合と同一とした。

その結果を図17に夫々示す。これにより CF系ガスを用いてWCN膜を形成することにより、凹部の全ての部位においてカバレッジが向上することが認められた。この理由は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>よりも CF<sub>4</sub>の方が気相中でのWCN形成反応が少なく、表面反応が多くなっているためと考えられる。

またC F系ガスを用いて上記プロセス条件で形成したW C N膜についてX線回折を行ったところ、前述した第1及び第2のピークが存在することが確認できた。このことから、C F系ガスを用いた場合であっても結晶質のW C N膜を形成できることが確認できた。さらにこのW C N膜について、Cuのバリア性と、SiO<sub>2</sub>膜及びSiN膜に対する密着性を評価した。その結果、炭化水素ガスを用いた場合と同様のバリア性と密着性を有することが認められた。

さらに本発明では、バリア膜をW C膜により形成するようにしてもよい。このW C膜はWとCとを含む膜をいい、膜の組成はW C<sub>x</sub>で示されるものであって、この組成は後述する成膜ガスの流量比を変えることにより所定の範囲に設定することができる。

このW C膜は、例えば図5に示すE C Rプラズマ装置において、プラズマガスとして例えばArガス、成膜ガスとしてWとCとを含むガス、例えばWF<sub>6</sub>ガスとC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとを用い、当該成膜ガスをプラズマ化することにより形成される。具体的には、マイクロ波電力2.7kW、主電磁コイル電流83A、補助コイル電流0A、導入ガスの流量がWF<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar=8.3/8.3/50/100(いずれも単位はsccm)、ウエハ温度330℃、プロセス圧力0.27Paのプロセス条件で形成することができる。

上述のプロセス条件でW C膜を生成した。このW C膜のCuのバリア性を確認するためにS I M S分析を行った。その結果、図18に示すように、CuはSi基板へは拡散しないことが認められた。これによりW C膜は、W C N膜と同様にバリア性が高いことが理解される。

さらに上述のプロセス条件で形成されたW C膜について、SiO<sub>2</sub>およびSiN膜との密着性をスタッドプル法により測定した。その結果、SiO<sub>2</sub>膜に対しては5.8kpsi、SiN膜に対しては6.2kpsiであって、これらの膜に対してはW C N膜よりも高い密着性を有することがわかった。さらにまたこのW C膜について成膜力バレッジ評価したところWN膜よりもカバレッジが良好であることが認められた。

本発明による半導体装置では、層間絶縁膜としてSiO<sub>2</sub>膜の他に、SiOF膜や

C F 膜等を用いるようにしてもよい。前記 C F 膜は低比誘電率の膜として着目されているが、密着性が低いという問題があるので、この C F 膜と W C N 膜との密着性について次のように評価した。

S i N 膜の表面に 7 0 0 0 オングストロームの C F 膜を形成し、この C F 膜の表面に 1 0 0 0 オングストロームの W C N 膜を形成したサンプルを作成した。

W C N 膜の表面にテープを貼って当該テープを剥がし、テープを剥がすときに C F 膜と W C N 膜との間で剥離が起こるかどうかを目視で確認した。比較のために、 W C N 膜の代わりに W N 膜を形成したサンプルにても同様の評価を行った。

この結果 C F 膜と W C N 膜との間では剥離が認められなかつたが、 C F 膜と W N 膜との間で剥離が認められ、 W C N 膜は W N 膜よりも C F 膜に対する密着力が大きいことがわかつた。この際 W C N 膜と W N 膜のプロセス条件は、上述のカバレッジの評価の場合と同様とした。また C F 系ガスを用いて形成した W C N 膜及び W C 膜について同様の評価を行つたところ、これらの膜と C F 膜との間では剥離が認められなかつた。

このように W C N 膜と C F 膜との密着性は良好であるが、 C F 膜等の層間絶縁膜との表面に数十オングストロームの W C N 膜や W C 膜を形成し、この表面に W N 膜を形成するようにしても良好な密着性が得られる。

さらにまた本発明では、 W C N 膜の成膜ガスである、 W を含むガスとしては、 W F<sub>6</sub> ガス以外に W C l<sub>6</sub> ガス、 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> W H<sub>2</sub> ガス、 [ (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> N]<sub>6</sub> W<sub>2</sub> ガス、 W [N (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> ガス、 W [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub> ガス、 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> W H<sub>2</sub> ガス等を用いることができる。また炭化水素ガスとしては、 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ガス、 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガス、 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ガス以外に、 C H<sub>4</sub> ガスや C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ガス、 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) C H<sub>3</sub> ガス等を用いることができる。さらに N と H とを含むガスとして N H<sub>3</sub> ガスを用いることができる。また C F 系ガスとしては、 C F<sub>4</sub> ガス以外に、 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ガス、 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガス、 C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> ガス、 C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> ガス、 C<sub>6</sub>F<sub>10</sub> ガス、 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>C F<sub>3</sub> (パーフロロトルエン) ガス等を用いることができ、 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> ガス、 C H F<sub>3</sub> ガス、 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ガス、 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (C F<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1, 4-ビストリフロロメチルベンゼン) ガス等の C H F 系ガスを用いてもよい。

また本発明の成膜プロセスでは、成膜初期にWとCとNとHとを含む成膜ガスを用いて成膜を行い、この後WとNとHとを含む成膜ガスを用いて成膜を行うようとしてもよい。この場合には絶縁膜の表面にはWCN膜が形成され、WCN膜の上面にWN膜が形成されることになるが、絶縁膜の表面にはWCN膜が形成されているのでカバレッジや絶縁膜との密着性が良好であり、またCuに対するバリア性も良好なものとなる。

さらに本発明では、プラズマ源としてE C Rを用いてWCN膜を形成したが、プラズマ源としては、例えばI C P (Inductive Coupled Plasma) 等と呼ばれている、ドーム状の容器に巻かれたコイルから電界及び磁界を処理ガスに与える方法等によりプラズマを生成する装置を用いてもよい。さらにヘリコン波プラズマ等と呼ばれている例えば13. 56 MHzのヘリコン波と磁気コイルにより印加された磁場との相互作用によりプラズマを生成する装置や、マグнетロンプラズマ等と呼ばれている2枚の平行なカソードにほぼ平行をなすように磁界を印加することによってプラズマを生成する装置を用いてもよい。

さらに、平行平板形と呼ばれている互いに対向する電極間に高周波電力を印加してプラズマを生成する装置を用いてもよい。ここで図19に示すような平行平板形プラズマ処理装置を用いてWCN膜を形成する試験を行った。まず、使用した平行平板形プラズマ処理装置について簡単に説明する。平行平板形プラズマ処理装置の真空容器51内の下部にはヒータ、静電チャック、および下部電極(図示せず)を有する載置台52が設けられている。載置台52の下部電極には、下部RF電源53によりRF電力が供給される。真空容器51内の上部には、上部RF電源55によりRF電力が供給される上部電極(図示せず)を有するシャワーヘッド54が設けられている。真空容器51内は図示しない真空ポンプにより減圧することができるようになっている。また、図示しないガス供給源からシャワーヘッド54を介して真空容器51内に各種ガスを導入することができる。

WCN膜を成膜する際のプロセス条件は、上部電極に60MHzで1. 5kW、RF電力を与え、(下部電極にはRF電力は与えなかった)、導入ガスの流量がWF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 8. 3/8. 3/4. 2/8 3. 3/100

(いずれも単位は s c c m)、ウエハ温度 360°C、プロセス圧力 0.7 Pa とした。その結果、ECR プラズマ装置を用いた場合と、ほぼ等しい特性を持つ WCN 膜が得られることが確認できた。

最後に、WCN 膜の結晶性に与えるプロセス温度（ウエハ温度）およびプロセス圧力の影響について試験を行った。その結果について説明する。WCN 膜の成膜は、図 5 に示す ECR プラズマ装置を用いて行い、プロセス条件のうち、ウエハ温度を 209 ~ 476°C の範囲で、プロセス圧力を 0.33 ~ 20 Pa の範囲で、マイクロ波電力を 1 ~ 4 kW の範囲で変化させた。他のプロセス条件は、主電磁コイル電流 79 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が WF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 4.7/2.3/4.7/93/100 (いずれも単位は s c c m) で一定とした。その結果得られたデータに基づいて、プロセス圧力およびプロセス温度と比抵抗との関係を示したのが図 20 のグラフである。

また、図 5 に示す ECR プラズマ装置を用いて、プロセス条件のうち、ウエハ温度を 209 ~ 476°C の範囲で、プロセス圧力を 0.33 ~ 20 Pa の範囲で変化させ、他のプロセス条件は、マイクロ波電力を 2.7 kW、主電磁コイル電流 79 A、補助電磁コイル電流 0 A、導入ガスの流量が WF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar = 4.7/2.3/4.7/93/100 (いずれも単位は s c c m) で一定として、WCN 膜の成膜を行った。その結果得られたデータに基づいて、比抵抗と第 1 および第 2 のピークとの関係を示したのが図 21 の表である。

まず、図 21 を参照すると、比抵抗が小さくなるほど、第 1 および第 2 のピークの半値幅が小さくなっていること、すなわち膜の結晶性が高くなっていることがわかる。ここで、図 21 を図 8 と比較参考する。図 8 には、第 1 および第 2 のピークの半値幅がそれぞれ 3.10 および 2.50 の場合にバリア性が許容範囲であることが示されている。一方、図 21 には第 1 および第 2 のピークの半値幅がそれぞれ 3.05 および 2.39 の場合の比抵抗が 347 μΩ cm であることが示されている。このことから、比抵抗が少なくとも 347 μΩ cm 以下の場合には、バリア性は許容範囲内にあることがわかる。また、値 3.10 と値 3.05 との差、値 2.50 と値 2.39 の差を考慮すると、比抵抗は少なくとも 35

$0 \mu\Omega\text{cm}$ 以下であれば、許容できるバリア性を持ったWCN膜を得ることができると結論付けられる。また、図8には、第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ2.30および1.80の場合にバリア性が優れていることが示されている。一方、図21には第1および第2のピークの半値幅がそれぞれ2.31および1.65の場合の比抵抗が $275 \mu\Omega\text{cm}$ であることが示されている。このことから、比抵抗が少なくとも $275 \mu\Omega\text{cm}$ 以下の場合には、バリア性は優れていることがわかる。

以上の前提のもとで図20のグラフを検討する。図20のグラフにおいて、縦軸は比抵抗であり、横軸はプロセス圧力およびプロセス温度である。図20からわかるように、比抵抗を $350 \mu\Omega\text{cm}$ 以下とするには、すなわち許容範囲のバリア性を有するWCN膜を得るためににはプロセス圧力を $10 \text{ Pa}$ 以下とすればよいことがわかる。また、プロセス圧力が $5.8 \text{ Pa}$ のときに比抵抗が $274.7 \mu\Omega\text{cm}$ となることから、優れたバリア性を有するWCN膜を得るためににはプロセス圧力を $5 \text{ Pa}$ 以下とすればよいことがわかる。なお図20のグラフのみを見ると、WCN膜の結晶性を高めるためにはプロセス圧力は低いほどよいと思われるが、実際にはプロセス圧力が低すぎるとプラズマの生成に問題が生じてくるため、プロセス圧力は $0.05 \text{ Pa}$ 以上であることが好ましい。

同様に図20からわかるように、比抵抗を $350 \mu\Omega\text{cm}$ 以下とするには、すなわち許容範囲のバリア性を有するWCN膜を得るためににはプロセス温度を $250^\circ\text{C}$ 以上とすればよいことがわかる。なお、優れたバリア性を有するWCN膜を得るためににはプロセス温度を $300^\circ\text{C}$ 以上とすることが好ましい。なお、図20からはプロセス温度が高いほど優れたバリア性を有するWCN膜が得られることがわかるが、プロセス温度の上限は $500^\circ\text{C}$ 以下とすることが好ましい。その理由は、WCN膜より前に形成される他の層、例えば下層のCu配線層、最下層のトランジスタのP等のドープした拡散層の特性を変化させるからである。

## 請求の範囲

1. 基板上に形成された絶縁膜と、  
前記絶縁膜上に形成された銅からなる配線層と、  
前記配線層から絶縁膜へ銅が拡散するのを防止するために、前記絶縁膜と前記配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えたことを特徴とする半導体装置。
2. 前記銅拡散防止膜は、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の膜であることを特徴とする、請求項1記載の半導体装置。
3. 前記銅拡散防止膜は、前記36度以上38度以下の第1の位置のピークの半値幅が3.2度以下である結晶質の膜であることを特徴とする、請求項2に記載の半導体装置。
4. 前記銅拡散防止膜は、前記42度以上44度以下の第2の位置のピークの半値幅が2.6度以下である結晶質の膜であることを特徴とする、請求項2に記載の半導体装置。
5. 基板上に形成された絶縁膜と、  
前記絶縁膜の上に形成された銅よりなる配線層と、  
タンゲステンと炭素とを含む膜よりなり、前記配線層から前記絶縁膜へ銅が拡散するのを防止するために、前記絶縁膜と前記配線層との間に形成された銅拡散防止膜と、を備えたことを特徴とする半導体装置。
6. タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タンゲステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において、36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であつて、  
前記銅拡散防止膜を形成する際のプロセス温度を250℃以上とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

7. 前記プロセス温度を250℃～500℃とすることを特徴とする、請求項6に記載の半導体装置の製造方法。

8. タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスをプラズマ化し、このプラズマにより、タングステンと炭素と窒素とを含み、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有する結晶質の銅拡散防止膜を形成する工程を含む半導体装置の製造方法であつて、

前記銅拡散防止膜を形成する際のプロセス圧力を10pa以下とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

9. 前記プロセス圧力を5pa以下とすることを特徴とする、請求項8に記載の半導体装置の製造方法。

10. タングステンと炭素と窒素と水素とを含む前記ガスは、炭化水素ガスを含むことを特徴とする、請求項6乃至9のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

11. 炭化水素ガスは多重結合を有することを特徴とする、請求項6乃至9のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

12. タングステンと炭素と窒素と水素とを含むガスは、炭素とフッ素との化合物ガスを含むことを特徴とする、請求項6乃至のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

13. 高周波と磁界の相互作用によりプラズマを発生させ、このプラズマを用いてガスをプラズマ化することを特徴とする請求項6乃至9のいずれか一項に記載の半導体装置の製造方法。

## 要 約 書

本発明は、Cuを配線材料として用いる場合に、絶縁膜へのCuの拡散を抑えることができる拡散防止膜を提供することを目的としている。この目的は拡散防止膜を結晶質のWCN膜により形成することにより達成される。このWCN膜は、X線回折において36度以上38度以下の第1の位置と、42度以上44度以下の第2の位置とにピークを有し、第1の位置のピークの半値幅が3.2度以下、第2の位置のピークの半値幅が2.6度以下である。このWCN膜はカバレッジが良好であるので、アスペクト比の高い凹部にも厚いバリア膜を形成することができる。